

1/7/2

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000598128

WPI Acc No: 68-32006Q/196800

Microporous polymer sheets useful as artificial leather

Patent Assignee: CONTINENTAL GUMMI-WERKE AG (CONW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 1544690	B					196800 B	

Priority Applications (No Type Date): DE C34648 A 19641215

Abstract (Basic): DE 1544690 B

In production of microporous polymer sheets by curing water-in-oil type emulsions of curable polymers, inert substance is added which is immiscible or scarcely miscible with other constituents and forms second separate disperse phase.

As artificial leather.

Suitable substances for second disperse phase are haloalkanes and esp. alkanes. Continuous phase can consist of polymerisable monomer, unsaturated polyester and cross-linkable polymers, including polyurethanes. Polymerisation catalysts, emulsifiers, opt. fillers, plasticisers and/or pigments are incorporated.

Rentran Translation Services

Gerd Renno
320 Lincoln Street
Wisconsin Rapids, WI 54494
(o) (715) 423-3983
Fax: (715) 886-1297
E-mail: renno@wctc.net

March 27, 2000

3M Language Society Translation # 0154: DE 1 544 690 Claims

Patent Claims

1. Process to produce a finely-porous molded part by curing a molding material which contains unsaturated, polymerizable components in monomeric soluble, cross-linkable polymers, fillers, plasticizers and/or colorants, and are present in form of a water-in-oil emulsion, whereby the water assumes the inner phase, characterized by materials being added to the molding material during the production of the emulsion, which form an emulsion and are not miscible or only very little both in water as well as with the polymerizable and cross-linkable portion, and which are inert towards the polymerizable and/or cross-linkable portions, so that two dispersants are formed independent of each other in the outer phase.
2. Process according to Claim 1, characterized by using alkanes with a boiling point above 50 °C, preferably between 60 to 90 °C as second dispersant.
3. Process according to Claim 1, characterized by using halogenated alkanes with a boiling point above 50 °C, preferably between 60 to 80 °C as second dispersant.
4. Process according to Claims 1 to 3, characterized by the molded parts undergoing heat treatment at temperatures above 100 °C.
5. Process according to Claims 1 - 4, characterized by the heat treatment being conducted at temperatures above 100 °C in a water-vapor atmosphere.

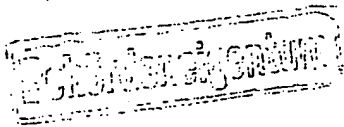
Hanover, December 12, 1964

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b7, 1/26
39 b2, 17/08
39 b3, 13/08



10

11

Offenlegungsschrift 1 544 690

21

Aktenzeichen: P 15 44 690.9 (C 34648)

22

Anmeldetag: 15. Dezember 1964

43

Offenlegungstag: 31. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von feinporösen, insbesondere bahn- oder plattenförmigen Formteilen aus polymerisierbaren, in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion vorliegenden Formmassen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Continental Gummi-Werke AG, 3000 Hannover

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Hildebrandt, Dr. Dipl.-Chem. Herbert;
Sieber, Dr. Dipl.-Chem. Herbert; 3000 Hannover;
Kaste, Heinz, 3251 Nienstedt

Benachrichtigung gemäß Art 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 10. 4. 1968

DT 1 544 690

Verfahren zur Herstellung von feinporösen, insbesondere bahn- oder plattenförmigen Formteilen aus polymerisierbaren, in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion vorliegenden Formmassen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von feinporösen, insbesondere bahn- oder plattenförmigen Formteilen aus polymerisierbaren, in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion vorliegenden Formmassen.

Es ist bekannt, poröse Formteile durch Aushärten von Wasser-in-Öl-Emulsionen und Austreiben des Wassers nach der Polymerisation zu erhalten. Bei diesem Verfahren dient das als Dispersum in der Emulsion vorliegende Wasser als Porenbildner und muß, um ein Zusammenfallen des Porengefüges zu vermeiden, solange in der Masse verbleiben, bis das polymerisierende Continuum ausreichend verfestigt ist. Aus diesem Grunde scheinen nur solche Stoffe für den Aufbau des Continuums verwendbar, die bei Temperaturen unterhalb 100° C ausreichend aushärten. Die diese Bedingung erfüllenden, bisher bekannten Stoffe aber sind für die Herstellung von Formteilen wegen verschiedener Eigenschaften nicht allgemein verwendbar.

Diese Formmasse war im allgemeinen zur Hauptsache aus ungesättigten Polyestern aufgebaut, die eine ausreichende Wasseraufnahme unter Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion gestatten. Die Einstellung der für die Emulgierung günstigen Viskosität erfolgte durch den Zusatz von verdünnenden, polymerisierbaren Monomeren.

909831/1426

BAD ORIGINAL

/2

Insbesondere für die Herstellung bahn- oder plattenförmiger Gegenstände, die gegebenenfalls mit Verstärkungseinlagen versehen sein und als Kunstleder Verwendung finden können, schien die Mitverwendung elastischer, also vernetzbarer Stoffe wünschenswert. Diese Stoffe sind jedoch mit Polyestern im allgemeinen nur begrenzt mischbar, so daß der für die Anhebung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften notwendige Anteil an elastischen, vernetzbaren Stoffen nicht erreichbar schien.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, eine in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion vorliegende Formmasse zur Vergrößerung des Porenteils zusätzlich mit einem weiteren Dispersum zu versehen.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme entsteht ein Dreiphasensystem, bei dem die polymerisierten bzw. polymerisierbaren Anteile das Continuum bilden, während das Dispersum einerseits aus Wasser und andererseits aus einem zweiten Stoff besteht, der sowohl mit Wasser wie auch mit den Komponenten des Continuums nicht oder nur begrenzt mischbar ist. Als derartige Stoffe sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders die Kohlenwasserstoffe der Alkanreihe, im gewissen Umfang auch halogenierte Kohlenwasserstoffe der Alkanreihe verwendbar.

Durch den Zusatz von Alkanen wird es möglich, das Gesamtporenvolumen im Fertigprodukt, unabhängig vom Aufbau des Continuums, zu steigern. Es können also die Anteile an ungesättigten Polyestern wesentlich zu Gunsten anderer Stoffe,

1544690

wie z.B. vernetzbarer Elastomerer herabgesetzt werden.

Zur Verbesserung der Emulgierung der Alkane können Emulgierungshilfsmittel verwendet werden, die zusammen mit den Alkanen oder auch mit den Komponenten dem Continuum beigegeben werden. Als Emulgierungshilfsmittel kommen Stoffe in Frage, die einerseits einen Alkanrest mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen in der Kette und andererseits eine lyophile Gruppe enthalten, wie z.B. die Ester-, Hydroxyl-, Carboxyl-Gruppen enthalten.

Die Stoffe der genannten Art werden hinsichtlich ihres Siedepunktes so ausgewählt, daß eine nennenswerte Verdampfung erst dann eintritt, wenn die Härtungsreaktion des Continuums soweit abgeschlossen ist, daß ein Zusammenfallen der entstandenen Poren nicht mehr zu befürchten ist. Es kommen also vornehmlich Alkane oder halogenierte Alkane mit einem Siedepunkt oberhalb 60° in Betracht, wenn das Continuum - wie es bei der Verwendung eines Gemisches aus polymerisierbaren Monomeren und Polyestern der Fall ist - bei dieser Temperatur schon weitgehend ausgehärtet ist.

Für den Aufbau des Continuums können polymerisierbare Monomere, ungesättigte Polyester und vernetzbare Polymere einschließlich der Polyurethane verwendet werden. Beim Einsatz von Polyurethanen, die aus Polyester und/oder Polyäthern und Polyisocyanaten aufgebaut sind, empfiehlt sich wegen der verringerten Gefahr einer Blähung durch die Einwirkung des Wassers im Dispersum der Einsatz von Vorpolymeren. Derartige Vorpolymeren weisen zwar noch einen Restgehalt an Frei-

909831/1426

BAD ORIGINAL

en Isocyanatgruppen auf; bei ihnen kann aber durch an sich bekannte Maßnahmen die Reaktionsfähigkeit dieser Isocyanatgruppen gegenüber dem Wasser gehemmt werden. Für eine zusätzliche Vernetzung der Polymeren werden bevorzugt sogenannte verkappte Polyisocyanate verwendet, die erst bei höheren Temperaturen, vorzugsweise während oder nach dem Austreiben des Wassers, also zu einem Zeitpunkt, da das Continuum schon ausreichend verfestigt ist, zur Reaktion kommen.

Als elastomere Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind vernetzbare Polymere zu verstehen, wie z.B. die Polymerisate und Copolymerisate des Butadiens mit Styrol, Acrylnitril u.dgl., ferner peroxydisch vernetzbare Monoolefine, wie z.B. Äthylen-Propylen-Copolymerisate od.dgl.; die zum Aufbau des Continuum weiterhin verwendeten Monomeren Verbindungen wie z.B. das Styrol, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, wie z.B. das Äthylacrylat, sowie andere monoolefinisch ungesättigte Verbindungen sind gute Lösungsmittel für die vorgenannten Elastomeren im unvernetzten Zustand und dienen im wesentlichen der Viskositätseinstellung für die Emulgierung. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, für die Erzielung einer möglichst feinen Verteilung der Dispersa die Viskosität auf einen Wert von etwa 5 bis 10 P/20° C einzustellen.

Polymerisationskatalysatoren, insbesondere organische Peroxyde, wie z.B. das Benzoylperoxyd, Emulgatoren, gegebenenfalls auch Füllstoffe, Weichmacher und/oder Farbstoffe werden der Masse des Continuum zugesetzt.

Die Emulsionen der erfindungsgemäßen Art können für die Herstellung von Formteilen, gegebenenfalls auch bahn- oder plattenförmigen Gebilden verwendet werden. Bei der Verformung tritt die vorteilhafte Eigenschaft dieser Emulsionen hervor, daß sich das bei der Verformung eingenommene Volumen während der Härtung nicht oder nur unwesentlich verändert. Der entscheidende Vorteil der ausgehärteten Formteile liegt jedoch in ihrer Feinporosität und in ihrem gleichmäßigen Porengefüge.

Ausführungsbeispiel 1:

Gewichtsteile

In ein Gemisch aus

ungesättigten Polyester mit einer Hydroxylzahl von etwa 40, (70 %ig in Äthylacrylat-Styrol (27 : 3))	30
Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat mit einem Anteil von 30 % Acrylnitril (20 %ig in Äthylacrylat)	70
Emulgator, z.B. teilverseiftes Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat, 10 %ig in Äthylacrylat	10
Katalysatorpaste (mit Phthalatweichmachern angepasstes Benzoylperoxyd (50 %ig)	3
Di-tert-Butylperoxyd, 10 %ig in Äthylacrylat	3

werden 50 Gewichtsteile Wasser und 15 Gewichtsteile eines Alkangemisches mit einem Siedepunkt von etwa 60°, dem in geringer Anteil an Nonylphenol als Emulgierhilfsmittel beigemischt ist, nacheinander unter kräftigem Rühren und Bil-

dung einer Dreiphasenemulsion eingenischt. Dieser Emulsion werden vor der Weiterverarbeitung 1 bis 2 Gewichtsteile Parataluidin als Polymerisationsinitiator zugeführt.

Die Emulsion wird im Streichverfahren in eine Gewebbahn eingestrichen.

Die Polymerisation setzt alsbald unter exothermer Reaktion ein und ist beim Erreichen einer Temperatur von etwa 60° in 10 bis etwa 15 Min. soweit abgeschlossen, daß eine ausreichende Festigkeit des Continuum vorliegt. Nun wird die erhaltene Bahn vorteilhaft einer weiteren Behandlung in einem unter Heißdampf-atmosphäre stehenden und in ständiger Auflockerung gehaltenen Feststoffbad bei einer Temperatur zwischen 120 und 140° unterworfen. Hierbei findet die Vernetzung der vernetzbaren Elastomerenanteile durch Einwirkung des Di-tert-Butylperoxyds statt und gleichzeitig entweichen nach der ersten Behandlungsstufe im Continuum noch verbleibende Alkane unter Zurücklassung feiner, durch Kapillaren miteinander verbundener Poren, während das zweite Dispersum, das Wasser, infolge des durch die Heißdampf-atmosphäre bestehenden Wasserdampfpartialdrucks weitgehend für die Dauer des Vernetzungsvorgangs in der Bahn verbleibt. Das Wasser wird nach Abschluß der Vernetzung durch einen Trocknungsvorgang ausgetrieben.

Die erhaltene Bahn weist eine sehr gute feinporöse Struktur auf und ist im hohen Maße zerreiß- und wasserresistent.

Ausführungsbispiel 2:

210 g eines durch 1-stündiges Erhitzen im Vakuum bei 140° C entwässerten Polyesters aus Diäthylenglykol und Adipinsäure mit einer Hydroxydzahl von 40 und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 2 100 werden mit 34 g 2,4-Toluyldiisocyanat nach Erwärmen auf 80° C zusammengegeben. Es findet eine Viskositätserhöhung statt, die unter Rühren und langsamer Temperaturenerhöhung auf 120° C weiter zunimmt, bis man schließlich nach Abkühlen eine Viskosität von etwa 40 Poise/20° C mit einem NCO-Gehalt von ca. 3,5 % bekommt.

100 Gewichtsteile des Vorpolymeren aus Polyester und Polyisocyanat werden nach dem Abkühlen zum Zwecke der Viskositäts-erniedrigung mit 30 Gewichtsteilen eines Monomergemisches aus Äthylacrylat und Styrol (1:1) gemischt und mit 50 Gewichtsteilen eines ungesättigten Polyesters mit einer OH-Zahl von etwa 50, der zum Zwecke der Viskositäts-erniedrigung einen Zusatz von 15 Gewichtsteilen des oben genannten Monomergemischs enthält, vermischt. Dieser Mischung wird ein Anteil von 20 Gewichtsteilen eines verkappten Polyisocyanates zugesetzt, ferner 5 Gewichtsteile einer 50 %igen Benzoylperoxyd-peroxydpaste in Phthalatweichmachern sowie 10 Gewichtsteile einer 10 %igen Lösung von teilverseiften Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten in Äthylacrylat und 3 Gewichtsteile Nonylphenol.

Nun werden nacheinander 10 Gewichtsteile 1, 2, 2-Trifluor-1, 1, 2-Trichloräthan und 50 Gewichtsteile Wasser, die einen Anteil von 2 % Hexamethyldiamin enthalten, unter kräftigem

909831/1426

BAD ORIGINAL

Rühren zugesetzt. Zum Schluß werden schnell als Polymerisations-Initiator 1-2 Teile p-Toluidin zugegeben. Es bildet sich eine drei Phasen aufweisende Emulsion, wobei die Masse mit den polymerisierbaren Anteilen das Continuum und das 1, 2, 2-Trifluor-1, 1, 2-Trichloräthan sowie das Wasser je für sich als Dispersa vorliegen.

Diese Emulsion wird in ein Gewebe eingestrichen und härtet unter Wärmeentwicklung innerhalb 15 Min. aus. Daran anschließend wird die Temperatur durch Zuführung der Bahn in einen Wärmetunnel von etwa 130° gesteigert; währenddessen entweicht das 1, 2, 2-Trifluor-1, 1, 2-Trichloräthan unter Hinterlassung feiner Poren, die durch Kapillaren untereinander in Verbindung stehen. Die Temperatur wird für die Dauer von etwa 10 Min. bei 130° aufrechterhalten. Während dieser Zeit entweicht auch das Wasser, ebenfalls unter Zurücklassung feiner, durch Kapillaren miteinander verbundener Poren.

Ausführungsbeispiel 3:

300 g Polytetramethylenätherglykol (Molekulargewicht 2200, unter Stickstoff entwässert) werden mit einer Lösung von 100 g 4,4-Diphenylmethandiisocyanat in 300 ml wasserfreiem Benzol versetzt und 2 Stunden auf 100° C unter Überleitung von Stickstoff und unter Abdestillieren des Lösungsmittels gerührt, bis eine sirupähnliche Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 5 % erhalten wird. 0,2 Gewichtsteile Benzoylchlorid werden zur Stabilisierung zugegeben.

50 g dieses Vorpolymeren werden in 25 g Äthylacrylat/Styrol

909831/1426

BAD ORIGINAL

(1:2) gelöst und mit 40 g eines ungesättigten Polyesters mit einer OH-Zahl von 40 versetzt. In diese Lösung werden 10 g verkapptes Polyisocyanat eingebracht. 3 g Benzoylperoxydpaste (50 %ig) sowie 10 g eines teilverseiften Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisates (10 %ige Lösung in Monomeren) werden hinzugefügt.

In dieses Gemisch werden 25 g Petroläther (KP 60-90° C) als Dispersum einemulgiert, sodann 66 g Wasser. Nach Fertigstellung der Emulsion unter kräftigem Rühren werden zur Initiierung der Polymerisation 0,6 g Para-Toluidin und 5 g einer 5 %igen Hexamethyldiamin-Lösung zugesetzt.

Die Emulsion härtet nach dem Austreichen auf eine feste Unterlage innerhalb 15 Min. so weit aus, daß sie als Folie abgezogen werden kann. Die gebildete Folie wurde weitere 10 Min. im Trockenschrank bei 110° C nachgeheizt und wies eine feinporöse Struktur mit guter Dampf- und Luftdurchlässigkeit bei geringem Wasseraufnahmevermögen auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper und Bahnen bzw. Folien sind auf Grund ihres begrenzten Wasseraufnahmevermögens, insbesondere bei einseitiger Berieselung mit Wasser und ihrer außerordentlich guten Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit bei gleichzeitig hoher Zerreiß- und Weiterreißfestigkeit der verschiedensten Anwendung zugänglich. Besondere Bedeutung kommt dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Herstellung von Kunstledererzeugnissen zu.

909831/1428.

/10

BAD ORIGINAL

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feinporenen Formteilen durch Aushärten von Formmassen, die ungesättigte polymerisierbare Verbindungen in monomere gelöste vernetzbare Polymere, Füllstoffe, Weichmacher und/oder Farbstoffe enthalten und die in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion vorliegen, wobei das Wasser die innere Phase bildet, dadurch gekennzeichnet, daß den Formmassen bei der Emulsionsherstellung Stoffe, die sowohl mit Wasser als auch mit dem polymerisier- und vernetzbaren Anteil nicht oder nur wenig mischbar sind und die gegenüber den polymerisier- und/oder vernetzbaren Anteilen inert sind, unter Emulsionsbildung zugesetzt werden, so daß in der äußeren Phase sich zwei voneinander unabhängige Dispersa ausbilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Dispersum Alkane mit einem Siedepunkt oberhalb 50° C vorzugsweise zwischen 60 und 90° C verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Dispersum halogenierte Alkane mit einem Siedepunkt oberhalb 50° C vorzugsweise zwischen 60 und 80° C verwendet werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile einer Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb 100° C unterworfen werden.

908831/1426

BAD ORIGINAL

1344311

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb 100° C in einer Wasserdampfmosphäre durchgeführt wird.

Hannover, den 12. Dezember 1964

64-135 P

St/P1.

909831/1426

BAD ORIGINAL